

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representation of  
The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-189679

(43)公開日 平成11年(1999) 7月13日

(51)Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

C 0 8 L 19/00

C 0 8 L 19/00

B 6 0 C 1/00

B 6 0 C 1/00

C

C 0 8 K 5/36

C 0 8 K 5/36

5/49

5/49

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 7 頁)

(21)出願番号

特願平9-359558

(22)出願日

平成9年(1997)12月26日

(71)出願人 000005278

株式会社ブリヂストン

東京都中央区京橋1丁目10番1号

(72)発明者 杉本 健一

東京都小平市小川東町3-1-1

(72)発明者 新谷 武史

東京都小平市小川東町3-1-1

(74)代理人 弁理士 中島 淳 (外3名)

(54)【発明の名称】 接着性ゴム組成物

(57)【要約】

【課題】 タイヤ使用期間中のゴムの酸化劣化とスチールコードへの接着力低下を抑制することができる接着性ゴム組成物を提供する。

【解決手段】 天然ゴムおよび／または合成ゴムからなるゴム成分と、硫黄とを含有する接着性ゴム組成物において、チオジカルボン酸ジエステル、チオウレア、チオカルバミン酸塩、チオリン酸塩、6価モリブデン塩、ホスファイト、チオホスファイト、チオホスフェート、および側鎖に硫黄原子、リン原子を有するフェノール誘導体からなる群から選ばれる少なくとも一種の過酸化物分解剤を配合する。

## 【特許請求の範囲】

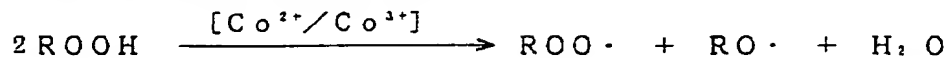
【請求項1】 天然ゴムおよび／または合成ゴムからなるゴム成分を含有する接着性ゴム組成物において、チオジカルボン酸ジエステル、チオウレア、チオカルバミン酸塩、チオリン酸塩、6価モリブデン塩、ホスファイト、チオホスファイト、チオホスフェート、および側鎖に硫黄原子、リン原子を有するフェノール誘導体からなる群から選ばれる少なくとも一種の過酸化分解剤を配合してなることを特徴とする接着性ゴム組成物。

【請求項2】 天然ゴムおよび／または合成ゴムからなるゴム成分100重量部に対して、前記過酸化分解剤を0.1～5.0重量部配合してなることを特徴とする請求項1に記載の接着性ゴム組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、接着性ゴム組成物に関し、詳しくは、タイヤ補強用スチールコードのコーティングゴムとして用いられる接着性ゴム組成物に関する



【0004】そこで、従来、スチールコードの表面に黄銅メッキを施し、加硫によりCu-S、Zn-S等の結合を生成させてスチールコードとゴムとの接着性を向上している。一方、ゴムには、有機酸コバルト等の接着促進剤を配合することにより、スチールコードとゴムとの接着力低下を抑制すると同時に、2種以上の酸化防止剤を配合することにより酸化劣化を抑制し、スチールコードからの剥離を防止している。

【0005】しかしながら、タイヤの補強用スチールコードのコーティングゴムに接着促進剤として配合されている有機酸コバルト塩は、過酸化物が存在すれば、上記のようなホモリティックな分解を促進してしまうという問題があった。また、従来使用されていた酸化防止剤は、コーティングゴムの劣化過程で生じるパーオキシラジカルを不活性化することにより劣化を抑えるものであり、上記反応自体を積極的に抑制するものではないため、ラジカルや水が少なからず発生し、コーティングゴムの酸化劣化を長期的に抑制することができないという問題があった。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の事実に鑑みてなされたもので、本発明の目的は、タイヤ使用期間中のゴムの酸化劣化と接着力低下を抑制することができる接着性ゴム組成物を提供することである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、鋭意検討の結果、接着性ゴム組成物中に、チオジカルボン酸ジエステル等、一定の硫黄化合物やりん化合物等還元性の化合物が存在する場合には、ゴムの酸化劣化の原因となる

る。

## 【0002】

【従来の技術】一般に、タイヤの補強用ベルトには、補強材としてスチールコードが使用されているが、スチールコードとゴムとは材質が異なるため、本来、剥離を起こし易く、使用によりスチールコードの周囲のゴムが酸化劣化すると、さらに剥離が進行し易くなる。すなわち、ゴムの劣化過程では、パーオキシラジカルにより過酸化物が生成され、以下の反応式に示すように、この過酸化物がさらに分解して、新たなラジカル連鎖反応の開始剤となるパーオキシラジカル等のラジカルを生成する。これらラジカルは、ゴムの酸化劣化を促進し、結果的に、過酸化物がより多く発生して水も多く生成する。また、以下の反応式により、ラジカルと同時に、水が生成するが、この水が、スチールコードとゴムとの界面にある接着層の劣化を促進するのである。

## 【0003】

## 【化1】

パーオキシラジカルの発生が抑制されることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】すなわち、(1)本発明の接着性ゴム組成物は、天然ゴムおよび／または合成ゴムからなるゴム成分を含有する接着性ゴム組成物において、チオジカルボン酸ジエステル、チオウレア、チオカルバミン酸塩、チオリン酸塩、6価モリブデン塩、ホスファイト、チオホスファイト、チオホスフェート、および側鎖に硫黄原子、リン原子を有するフェノール誘導体からなる群から選ばれる少なくとも一種の過酸化分解剤を配合してなることを特徴とする。

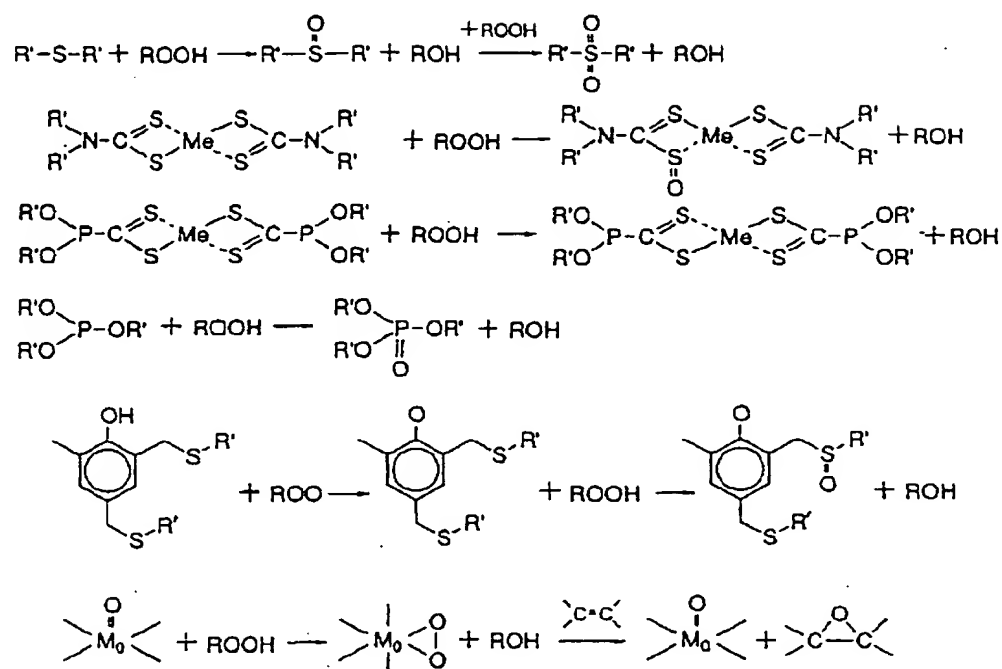
【0009】(2)前記(1)に記載の接着性ゴム組成物は、天然ゴムおよび／または合成ゴムからなるゴム成分100重量部に対して、前記過酸化分解剤を0.1～5.0重量部配合してなることを特徴とする。

【0010】本発明の接着性ゴム組成物は、上記のように、接着性ゴム組成物中に、チオジカルボン酸ジエステル等、一定の硫黄化合物やりん化合物等還元性の化合物を配合したことに大きな特徴がある。即ち、接着性ゴム組成物中に、チオジカルボン酸ジエステル等、一定の硫黄化合物やりん化合物が存在する場合には、パーオキシラジカルの発生が抑制されるという知見を得るに至り、接着性ゴム組成物中に、これら一定の硫黄化合物やりん化合物等を配合することにより、タイヤ使用期間中のゴムの酸化劣化と接着力低下を抑制することができる本発明の接着性ゴム組成物が得られたものである。このようなパーオキシラジカル発生の抑制は、ゴムの劣化過程で生成した過酸化物がホモリティックな分解を起こす前に、一定の硫黄化合物やりん化合物等と下記に示すよう

な反応をして、これらを酸化すると同時に自らは還元されることにより可能になるものと推定される。

【0011】

【化2】



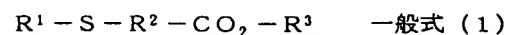
【0012】この反応機構は、チオジカルボン酸ジエステル等、一定の硫黄化合物やりん化合物が存在化で、過酸化物の消失の様子をFT-IRにて観察した場合に、過酸化物のC-O-O伸縮振動(1154 cm<sup>-1</sup>)の吸光度が減少し、S=O伸縮振動(1125~980 cm<sup>-1</sup>)、O=S=O伸縮振動(1420~1000 cm<sup>-1</sup>)、P=O伸縮振動(1300~960 cm<sup>-1</sup>)の吸光度が増加することによっても裏付けられる。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明に用いられるゴム成分としては、天然ゴム(NR)または合成ゴムを単独またはこれらをブレンドして使用することができる。合成ゴムとしては、ポリイソプレンゴム(IR)、ポリブタジエンゴム(BR)、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、ブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴム等が挙げられる。

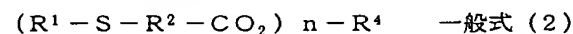
【0014】本発明に用いられる過酸化物分解剤は、チオジカルボン酸ジエステル、チオウレア、チオカルバミン酸塩、チオリン酸塩、6価モリブデン塩、ホスファイト、チオホスファイト、および側鎖に硫黄原子、リン原子を有するフェノール誘導体からなる群から選ばれる。

【0015】チオジカルボン酸ジエステルとは、下記一般式(1)または下記一般式(2)で表される化合物をいう。

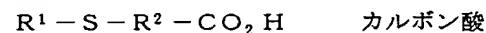


式中、R<sup>1</sup>は、置換または無置換のアルキル基を表し、置換アルキル基としては、アルコキシカルボニル基を有しているものが好ましく、-R<sup>2</sup>-CO<sub>2</sub>-R<sup>3</sup>で表さ

れる基を有するものが特に好ましい。無置換のアルキル基としては、炭素数10以上の直鎖のアルキル基が好ましく、例えば、ラウリル基、ミリスチル基、パルミチル基、ステアリル基等が好ましい。R<sup>2</sup>は、置換または無置換のアルキレン基を表し、炭素数1~5のアルキレン基が好ましく、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基等が好ましい。R<sup>3</sup>は、無置換のアルキル基を表し、炭素数10以上の直鎖のアルキル基が好ましく、例えば、ラウリル基、ミリスチル基、パルミチル基、ステアリル基等が好ましい。



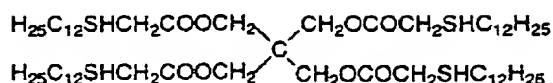
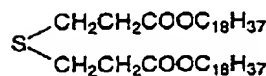
式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は、一般式(1)におけるのと同義である。R<sup>4</sup>は、n価の基を表し、nは、2~4の整数を表す。すなわち、一般式(2)で表される化合物は、下記のカルボン酸と多価アルコールから得られるエステル化合物であり、



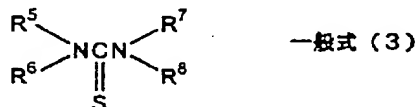
R<sup>4</sup>(OH)<sub>n</sub>で表される多価アルコールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン等の炭素数1~5の低級多価アルコールが好ましい。以下に、本発明の過酸化物分解剤として好ましいチオジカルボン酸ジエステルの具体例を例示する。

【0016】

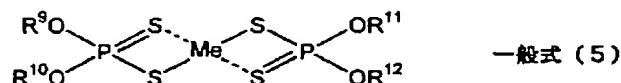
【化3】



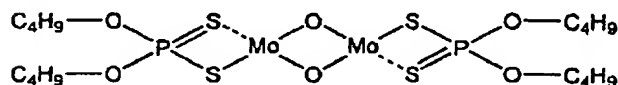
【化4】


$$\begin{array}{c} R^9 \\ \diagdown \\ N-C \equiv S \\ \diagup \\ R^{10} \end{array} \begin{array}{c} S \\ \diagdown \\ Me \\ \diagup \\ S \end{array} \begin{array}{c} S \\ \diagdown \\ C-N \\ \diagup \\ S \end{array} \begin{array}{c} R^{11} \\ \diagdown \\ N \\ \diagup \\ R^{12} \end{array}$$

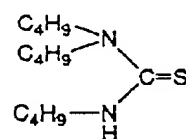
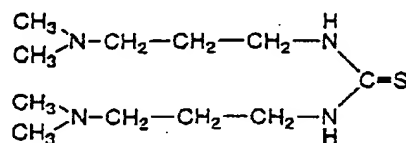
一般式 (4)



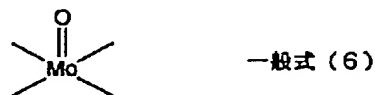
【化 7】



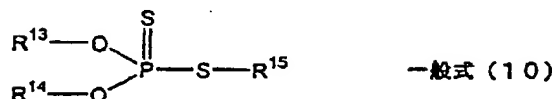
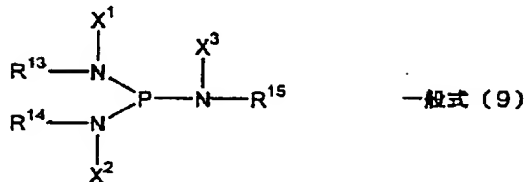
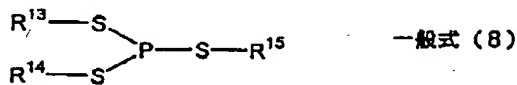
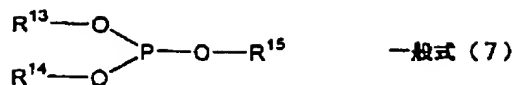
【化5】



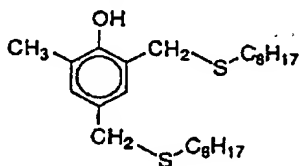
【化6】



【化9】



【0029】式中、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ は、置換または無置換のアルキル基、置換または無置換のアリール基、またはシクロアルキル基を表すが、この中でも、置換または無置換のアリール基が好ましい。置換または無置換のアルキル基としては、例えば、炭素数1～5のアルキル基が挙げられ、置換基としては、メチル基、エチル基等



【0033】本発明の過酸化分解剤の配合量は、天然ゴムおよび／または合成ゴムからなるゴム成分100重量部に対して、0.1～5.0重量部が好ましい。過酸化分解剤の配合量が0.1重量部未満では十分な効果が得られず、5.0重量部を超えて添加しても、効果はそれ以上は上らず、経済性の面から好ましくない。

【0034】本発明の接着性ゴム組成物には、接着性促進のために、有機酸コバルトを中心とする接着促進剤を配合するのが好ましい。有機酸コバルトとしては、ナフテン酸コバルト、ロジン酸コバルト、パーサチック酸コバルトが挙げられる。

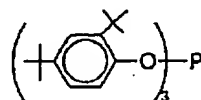
【0035】本発明の接着性ゴム組成物には、本発明の効果を損なわない範囲において、その他の配合剤として、ゴム工業で通常用いられる酸化亜鉛、ステアリン酸、老化防止剤、WAX、加硫促進剤等の成分を適宜配合することができる。

【0036】本発明の接着性ゴム組成物は、ロール、インターナルミキサー、パンバリーミキサー等の混練機を用いて混練することにより得られ、前処理を行ったスチ

が挙げられる。置換または無置換のアリール基としては、例えば、フェニル基等のアリール基が挙げられ、置換基としては、イソプロピル基、*t*-ブチル基等が挙げられる。シクロアルキル基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。また、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ は、水素原子、置換または無置換のアルキル基、またはシクロアルキル基を表す。置換または無置換のアルキル基としては、例えば、炭素数1～5のアルキル基が挙げられ、置換基としては、メチル基、エチル基等が挙げられる。シクロアルキル基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。以下に、本発明の過酸化分解剤として好ましいホスファイトの具体例を例示する。

【0030】

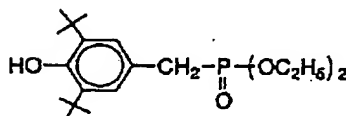
【化10】



【0031】また、本発明の過酸化分解剤として好ましい、側鎖に硫黄原子、リン原子を有するフェノール誘導体の具体例を以下に例示する。

【0032】

【化11】



ールコードの両面にコーティングされる。このようにして得られたスチールカレンダーは、タイヤ補強用ベルト材料として用いられる。

【0037】

【実施例】以下、実施例によって、本発明を具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に何等限定されるものではない。各種のゴム特性の測定は以下の方法により行った。

【0038】(1) 含有水分量

各ゴム組成物について、160℃、15分間の条件で加硫したサンプル(30mm×50mm×2mmのテストシート)作製後、60℃および100℃で強制劣化試験を行い、60℃で2週間放置後および4週間放置後のゴム中の水分量と100℃で24時間放置後および48時間放置後のゴム中の水分量をカールフィッシャー法で測定した。

(2) 張力保持率

各ゴム組成物について、(1)の含有水分量を測定したのと同様の条件で加硫・劣化したサンプルを作製後、J

IS K 6301に準拠して引張試験を行い、サンプル切断時の張力(Tb)を測定し、加硫後、室温放置した未劣化品のサンプル切断時の張力に対する比率を求めた。

### (3) 接着性

黄銅(Cu63重量%/Zn37重量%)でメッキした1×5構造、素線径0.25mmのスチールコードを、両面から各ゴム組成物でコーティングして、これを160℃、20分間の条件で加硫して幅12.5mmのストラップ状のサンプルを作製した。ASTM-D-2229に準拠してスチールコードを引抜き、その引抜き力を測定した。スチールコードと各ゴム組成物との接着性は、コントロールとして、過酸化水素分解剤を含まないゴ

ム組成物を用い、コントロールでのスチールコード引抜き力を100として指数で表示した。値が大きい方が接着性が高いことを示す。初期接着性とは加硫直後の接着性であり、酸素存在下の老化接着性とは加硫後、120℃で7日間空气中に放置し強制劣化させた場合の接着性である。

【0039】(実施例1~8、比較例1)下記の表1に示す配合処方に従って、混練配合を行い、このゴム配合物を用いて、上記の通り、ゴムの諸特性を測定した。結果を表1に示す。

【0040】

【表1】

		実 施 例								比較例
		1	2	3	4	5	6	7	8	1
配 合 部 分 ( 重 量 部 分 )	ゴム成分 天然ゴム	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	充填剤 カーボンブラック <sup>1)</sup>	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0
	硫黄	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	加硫促進剤 <sup>2)</sup>	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	接着促進剤 <sup>3)</sup>	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	金鉛 <sup>4)</sup>	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
	老化防止剤 <sup>5)</sup>	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	過酸化水素分解剤									
	チオエーテルA <sup>6)</sup>	0.1	—	—	—	—	—	—	—	—
	チオエーテルB <sup>6)</sup>	—	0.1	—	—	—	—	—	—	—
ゴ ム 特 性	チオウレタン <sup>7)</sup>	—	—	0.1	—	—	—	—	—	—
	チオカルバミン酸塩 <sup>8)</sup>	—	—	—	0.1	—	—	—	—	—
	6価モリブデン酸 <sup>9)</sup>	—	—	—	—	0.1	—	—	—	—
	ホスファイト <sup>10)</sup>	—	—	—	—	—	0.1	—	—	—
	フェノール類A <sup>11)</sup>	—	—	—	—	—	—	0.1	—	—
	フェノール類A <sup>12)</sup>	—	—	—	—	—	—	—	0.1	—
	含有水分量									
	60℃・2WEEKS	0.040	0.050	0.045	0.050	0.042	0.025	0.025	0.038	0.060
	60℃・4WEEKS	0.070	0.090	0.080	0.092	0.085	0.045	0.042	0.075	0.110
	100℃・24HRS	0.018	0.018	0.025	0.020	0.023	0.010	0.032	0.018	0.080
	100℃・48HRS	0.032	0.035	0.038	0.035	0.045	0.020	0.080	0.040	0.150
ゴ ム 特 性	張力保持率									
	60℃・2WEEKS	87.3	80.6	82.4	83.1	82.2	88.7	87.6	80.4	70.1
	60℃・4WEEKS	68.2	62.3	61.3	70.2	65.3	73.4	72.7	62.0	52.4
	100℃・24HRS	92.5	89.6	95.1	88.7	88.2	90.7	97.6	96.9	64.9
	100℃・48HRS	87.4	83.6	78.1	77.2	75.4	85.6	91.6	85.1	47.1
	接着性									
	初期接着性	90	90	90	95	95	90	90	90	90
	老化接着性	70	60	95	70	75	70	60	60	40

- 1) カーボンブラック; N33C (旭カーボン(株)製)
- 2) 加硫促進剤; N, N-ジシクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド
- 3) 接着促進剤; パーサチック酸コバルト
- 4) 老化防止剤; N-(1, 3-ジメチルブチル)-N-フェニル-p-フェニレンジアミン
- 5) ジステアリルプロピオネート
- 6) ベンタエリスリトール-テトラ(β-チオウリルプロピオネート)
- 7) トリブチルチオ尿素
- 8) ジチオカルバミン酸モリブデン
- 9) Molybdenum hexacarbonyl Mo(CO)<sub>6</sub>
- 10) トリス(ノニルフェニル)ホスファイト
- 11) 2, 4-ビス[(オクチルチオ)メチル]ーオクレゾール
- 12) 3, 5-ビス(チオ)チル-4-ヒドロキシベンジルフォスフォネートジエチルエステル

【0041】表1に表されるように、本発明の接着性ゴム組成物は、強制劣化させた場合の含有水分量の増加が少なく、張力保持率も高いことが分かる。特に、発熱を伴うタイヤ使用時のような高温下で放置した場合に、含有水分量の増加の割合が顕著に減少し、より高い割合で

張力が保持されていることが分かる。また、初期接着性はほぼ同等であるが、酸素存在下のスチールコードと各ゴム組成物との老化接着性が、改善されていることが分かる。これに対し、本発明の過酸化水素分解剤を配合しないゴム組成物の場合(比較例1)は、強制劣化させた場

合の含有水分量の増加が多く、これに起因すると思われる老化接着性の低下が見られる。また、張力保持率が著しく低下し、ゴムの劣化が急速に進んでいることが分かる。

【0042】

【発明の効果】本発明の接着性ゴム組成物は、上記のような構成としたことにより、タイヤ使用期間中のゴムの酸化劣化とスチールコードへの接着力低下を抑制することができ、優れた耐久性を示すという効果を奏する。